

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/010519 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/02, 町東和田 4 番地 株式会社ベトカマテリアルズ 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 田崎 博 (TASAKI, Hiroshi) [JP/JP]; 4/48, 4/58, 10/40, C01G 51/00 千 314-0198 茨城県 鹿島郡 神栖町東和田 4 番地 株式会社ベトカマテリアルズ 鹿島工場内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002027
- (22) 国際出願日: 2003 年 2 月 25 日 (25.02.2003) (74) 代理人: 今井 毅 (IMAI, Takeshi); 千 170-0013 東京都豊島区 東池袋一丁目 3 1 番 1 5-6 0 3 号 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願 2002-214450 2002 年 7 月 23 日 (23.07.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社日鉱マテリアルズ (NIKKO MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 千 105-8407 東京都 港区 虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶谷 芳男 (KAJIYA, Yoshio) [JP/JP]; 千 314-0198 茨城県 鹿島郡 神栖
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POSITIVE PLATE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウム二次電池用正極材料の製造方法

(57) Abstract: A positive plate material for lithium secondary cells stably exhibiting excellent performance including the cell initial capacity, cycle characteristics, and the safety. The material is produced by dripping an aqueous solution of a salt (e.g., cobalt sulfate) of a doping element (e.g., a transition metal, an alkaline metal, an alkaline-earth metal, B, or Al) into an alkaline solution, a carbonate solution, or a hydrogencarbonate solution in any one of which a compound (e.g., manganese oxide) of a metal (Mn, Co, Ni, or the like) which is the major component of the positive plate material so as to precipitate the compound of the doping element on the major component compound and to cover the major component compound, mixing the major component compound covered with the doping element with a lithium compound (e.g., lithium carbonate), and firing the mixture.

(57) 要約: 本発明は、電池の初期容量、サイクル特性、安全性の点で更に優れた性能を安定して発揮することができるリチウム二次電池用正極材料の提供を目的とする。この目的は、リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属 (Mn, Co, Ni 等) の化合物 (例えば酸化マンガン) を懸濁したアルカリ溶液、炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液にドーピング元素 (遷移金属、アルカリ金属、アルカリ土類金属、B, Al 等) の塩 (例えば硫酸コバルト) の水溶液を滴下し、前記主体化合物表面にドーピング元素の化合物を沈殿析出させて被覆した後、このドーピング元素の被覆を有する主体化合物とリチウム化合物 (例えば炭酸リチウム) とを混合して焼成することにより達成される。

明 細 書

リチウム二次電池用正極材料の製造方法

技術分野

この発明は、初期容量，サイクル特性並びに高温安全性等の電池性能
5 の向上に資するリチウム二次電池用正極材料の製造方法に関するものである。

背景技術

近年、高い放電電圧を示すと共にエネルギー密度の点でも優れた特性
を有しているとして、リチウム二次電池に関する開発競争は過熱の度合
10 いを一段と高めつつある。

このリチウム二次電池は、“正極”，“負極”及び両電極間に介在する
“電解質を保持したセパレータ”の3つの基本要素によって構成される。

このうち、正極及び負極には、“活物質，導電材，結着材及び必要に
応じて可塑剤を分散媒に混合分散させて成るスラリー”を金属箔や金属
15 メッシュ等の集電体に塗工したものが使用されている。

このうちの正極に適用される活物質としては、リチウム・コバルト複
合酸化物 (Li_xCoO_2 : $0 \leq x \leq 1$) や、リチウム・マンガン複合酸化物
($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$: $1.0 \leq x \leq 1.2$) 等が知られている。

一方、負極に適用される活物質としては、リチウム箔やリチウムイオ
ン20 を吸蔵・放出できる物質（例えばコークス系炭素や黒鉛系炭素等の炭
素材料）が一般に適用される。

また、導電材としては電子伝導性を有する物質（例えば天然黒鉛，カ
ーボンブラック，アセチレンブラック等）が用いられ、結着材としては

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE), ポリフッ化ビニリデン (PVDF), ヘキサフロロプロピレン (HFP) 等のフッ素系樹脂やこれらの共重合体等が一般に用いられている。

分散媒としては、結着材を溶解することが可能な有機溶媒、例えばアセトン、メチルエチルケトン (MEK), テトラヒドロフラン (THF), ジメチルホルムアミド, ジメチルアセタミド, テトラメチル尿素, リン酸トリメチル, N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等が用いられる。

必要に応じて加えられる可塑剤としては、スラリーが集電体に塗工され成膜された後に電解液との置換が可能な“有機溶媒”が適切で、フタル酸ジエステル類が好ましい。

そして、スラリーが塗工される集電体としては、銅箔やアルミニウム箔が一般的に用いられる。

なお、塗工に必要なスラリーは上記活物質、導電材、結着材、分散媒及び可塑剤を所定の比率で混練して調整され、これらスラリーの集電体への塗工には、グラビアコート、ブレードコート、コンマコート、ディップコート等の各種塗工方法を適用することができる。

また、セパレータに保持させる電解質としては、液体系、ポリマー系あるいは固体系のものが知られているが、溶媒とその溶媒に溶解するリチウム塩とから構成される液体系のものが良く用いられている。この場合の溶媒としては、ポリエチレンカーボネート, エチレンカーボネート, ジメチルスルホキシド, ブチラクトン, スルホラン, 1,2-ジメトキシエタン, テトラヒドロフラン, ジエチルカーボネート, メチルエチルカーボネート, ジメチルカーボネート等の有機溶媒が適当であり、またリチウム塩としては LiCF_3SO_3 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 等が好ましいとされている。

ところで、リチウム二次電池用の正極材料として用いられる前記リチ

ウム・マンガン複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物等は、一般に、リチウム二次電池用正極材料の主体となる化合物（酸化マンガンや酸化コバルト等）とリチウム化合物（炭酸リチウム等）を所定の割合で混合し、それを熱処理することにより合成されている。

- 5 また、近年、電池性能の向上要求に対処するため、上記リチウム・マンガン複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物等のリチウム二次電池用の正極材料に少量の他の元素をドーブ（添加）することも行われており、この場合には、リチウム二次電池用正極材料の主体となる化合物（酸化マンガンや酸化コバルト等）とリチウム化合物（炭酸リチウム等）
10 とドーブ元素の化合物（酸化コバルトや炭酸マンガン等）を所定の割合で混合し、それを熱処理することによりリチウム二次電池用の正極材料が合成されている。

- しかし、リチウム二次電池に対する電池性能向上要求は一段と厳しさを増し、特にその“初期容量”、“サイクル特性”、更には高温下でも
15 特性が損なわれることのない“安全性”の更なる改善が強く望まれるようになって、正極材料の面からも上記要求性能を達成するための研究が競って行われるようになった。

- このような状況に鑑み、本発明の目的は、電池の初期容量，サイクル特性，安全性の点で更に優れた性能を安定して発揮し得るリチウム二次
20 電池用の正極材料を提供することに置かれた。

発明の開示

- 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、「性能改善のためにリチウム・マンガン複合酸化物やリチウム・コバルト複合酸化物等のリチウム二次電池用の正極材料に他の元素をドーブする際、
25 そのドーブ法として、酸化マンガンや酸化コバルト等の“リチウム二次

電池用正極材料の主体となる金属の化合物”の粉末に酸化コバルトや炭酸マンガン等といったドーブ元素化合物の微粉末を混合して焼成する従来法によるのではなく、まず粉末状の“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”の表面に化学的手法によりドーブ元素の化合物を析出付着させた後、このような処理を施した“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”と炭酸リチウム等のリチウム化合物とを混合して焼成した場合には、優れた初期容量，サイクル特性，安全性を示すリチウム二次電池が実現される正極材料を安定して得られるようになる」との知見を得ることができた。

10 本発明は、上記知見事項等を基にしてなされたもので、次の(1)項乃至(7)項に示すリチウム二次電池用正極材料の製造方法を提供するものである。

(1) リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物を懸濁したアルカリ溶液，炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液に他元素の塩の水溶液を滴下し、前記“主体となる金属の化合物”の表面に他元素の化合物を沈殿析出させた後、この他元素化合物を析出付着させた主体化合物とリチウム化合物とを混合して焼成することを特徴とする、リチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(2) “主体となる金属の化合物”における金属がCo，Mn又はNiである、前記(1)項記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(3) “他元素”が遷移金属（Sc，Ti，V，Cr，Mn，Fe，Co，Ni並びにCu），アルカリ金属（Li，Na，K，Rb，Cs並びにFr），アルカリ土類金属（Be，Mg，Ca，Sr，Ba並びにRa），B及びAlのうちの1種以上である、前記(1)項または(2)項に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

25 (4) “主体となる金属の化合物”における金属と“他元素”との比率がモル比で99：1～40：60であることを特徴とする、前記(1)項乃

至(3)項の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(5) “主体となる金属の化合物”における金属がMnであり、“他元素”がCo, Ni, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、前記(1)項又は(4)項の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

5 (6) “主体となる金属の化合物”における金属がCoであり、“他元素”がMn, Ni, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、前記(1)項又は(4)項の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

(7) “主体となる金属の化合物”における金属がNiであり、“他元素”がCo, Mn, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、前記(1)項又は(4)項の
10 何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

なお、「リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物」としては、例えばリチウム・コバルト複合酸化物系二次電池用正極材料の主体となるコバルトの酸化物や、リチウム・マンガン複合酸化物系二次
15 電池用正極材料の主体となるマンガンの酸化物や、リチウム・ニッケル複合酸化物系二次電池用正極材料の主体となるニッケルの酸化物といった金属酸化物のほかに、炭酸塩や水酸化物等の化合物を挙げることができる。また、共沈法で作製した水酸化物や酸化物も利用できる。

ここで、前記「マンガンの酸化物」としては、例えば日本国公開特許
20 公報である特開2000-281351号公報に示された「“金属マンガンのアンモニウム水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した炭酸マンガンを酸化処理して得た平均粒径が10 μ m以下の酸化マンガン」が好適であると言える。

“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”を懸濁させる「アルカリ溶液」としては、水酸化リチウム水溶液、水酸化ナトリ
25

ウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等が挙げられ、同じ用途に用いられる「炭酸塩溶液」としては炭酸ナトリウム水溶液や炭酸カリウム水溶液等が、「炭酸水素塩溶液」としては炭酸水素ナトリウム水溶液や炭酸水素カリウム水溶液等が挙げられる。

- 5 また、炭酸リチウム水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した炭酸水素リチウム水溶液も利用できる。

そして、前記「他元素の塩」とは、特性改善に有効と考えられるドーブ金属元素の塩のことであり、具体的には、遷移金属（Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni並びにCu）や、アルカリ金属（Li, Na, K, Rb, Cs並びにFr）、アルカリ土類金属（Be, Mg, Ca, Sr, Ba並びにRa）、BあるいはAlを含む硫酸塩、硝酸塩、塩化物あるいは有機酸塩が挙げられる。

本発明では、まず上記“リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物”を懸濁した溶液に上記“他元素の塩”の水溶液を滴下して前記“主体となる金属の化合物”の表面に“他元素”の化合物を沈殿析出させるが、この際、“主体となる金属の化合物”における金属と“他元素”との比率をモル比で99：1～40：60とするのが良く、これによって様々な性能が安定して得られる。

また、他元素化合物を析出付着させた主体化合物と混合して焼成される「リチウム化合物」としては、特に限定されるものではないがリチウム二次電池用正極材料の製造に多用される炭酸リチウムが好ましく、これらの焼成条件もリチウム二次電池用正極材料の製造に適用される公知の条件で良い。

上述のように、特性改善のためにCoやMn等をリチウム二次電池用正極材料にドーブする際、本発明法では従来のような「ドーブする金属の化合物粉末を正極材原料粉末に混合して焼成する方法」は採らない。

本発明の方法では、まず、リチウム・マンガン複合酸化物系正極材料

の場合における酸化マンガンや、リチウム・コバルト複合酸化物系正極材料の場合における酸化コバルト、あるいはリチウム・ニッケル複合酸化物系正極材料の場合における酸化ニッケル等の粉末状主体化合物を、アルカリ溶液、炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液（例えば炭酸水素ナトリウム水溶液等）に懸濁させ、これに硫酸コバルトや硫酸マンガン等といったドーピングする金属（他元素）の塩の水溶液を滴下する。この処理によって、例えば、主体化合物たる酸化マンガン粒の表面に硫酸コバルトの反応生成物である炭酸コバルトが析出付着し、炭酸コバルトで均一に覆われた酸化マンガン粒が得られる。

10 次いで、このドーピング元素（他元素）の化合物で覆われた主体化合物をリチウム化合物（炭酸リチウム等）と混合して焼成すると、ドーピングむらが極力少なく、均一性の極めて高い他元素ドーピングのリチウム二次電池用正極材料が得られる。

15 そして、このような本発明の方法によって得られるリチウム二次電池用正極材料を適用したリチウム二次電池には、リチウム二次電池に対する厳しい性能要求にも応え得る優れた初期容量、サイクル特性、安全性を認めることができる。

次いで、本発明を実施例によって説明する。

〔実施例 1〕

20 “前述した特開 2 0 0 0 - 2 8 1 3 5 1 号公報に開示されている方法に従って金属 Mn のアンモニウム水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した炭酸マンガン”を酸化処理し、これにより得られた平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ の酸化マンガンを、リチウム二次電池用正極材料を作製するための主体原料とした。

25 次いで、 0.3mol/l の炭酸水素ナトリウム水溶液 6 リットル中に上記酸化マンガン 1 kg を懸濁させ、これに 0.22mol/l の硫酸コバルト水溶液

を0.2ℓ/hrの速度で滴下して所定時間室温で反応させ、水洗処理をして、表面に炭酸コバルトがコーティングされた酸化マンガンを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化マンガンについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及びEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）
5 によって、酸化マンガンの表面上に炭酸コバルトが均一にコーティングされていることを確認したが、そのMnとCoのモル比は95：5であった。

続いて、上記“炭酸コバルトがコーティングされた酸化マンガン”に、Li/(Mn+Co) 比が0.53となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを750℃にて10時間大気中で焼成し、5%Coドープのマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)を得た（これを実施例1材料と称す）。
10

得られた材料の平均粒径は10μm、比表面積は0.4m²/g、そしてタップ密度は2.1g/ccであった。また、Naに代表されるアルカリ金属類は500ppm以下で、Sについても1000ppm以下という純度の高い材料であった。

15 一方、比較のため、前記実施例と同じ酸化マンガんに市販の微粉酸化コバルトと炭酸リチウム粉体とを混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成の5%Coドープのマンガン酸リチウムを作製した（これを比較例1材料と称す）。

次に、それぞれの材料が85%、アセチレンブラックが8%、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）が7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。
20

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また
25 電解液には、1モルのLiPF₆をEC（エチレンカーボネート）/DMC（ジメチルカーボネート）の比が1：1である溶媒に溶解したものをい

た。

この評価用のリチウム二次電池を用い、その初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を第1表に示す。

5 なお、サイクル特性については、55℃で100サイクル使用後の容量保持率を調査した。

また、安全性については、正極材料から電気化学的にLiを抜いた後、示差熱分析（DSC）を行って酸素脱離温度を調査した。このDSCによる酸素脱離温度とは、正極材料の温度を上げて行ったときに酸素を脱離する温度であり、その温度の高い方が安全性が高いことは言うまでも
10 ない。

第1表

測定項目	特性の測定結果	
	実施例1材料使用のもの	比較例1材料使用のもの
初期容量	120mAh/g	115mAh/g
サイクル特性	91%	82%
安全性	360℃	354℃

第1表に示される結果からも明らかなように、本発明法によると、初期容量、サイクル特性及び安全性が共に優れたリチウム・マンガン複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

〔実施例2〕

15 まず、炭酸リチウムを水に溶解して水溶液とし、これに炭酸ガスを吹

き込んで0.35mol/lの炭酸水素リチウム水溶液6リットルを作製した。

次に、この炭酸リチウム水溶液に市販の酸化コバルト（平均粒径 2.5 μm ，比表面積 2.9 m^2/g ，タップ密度 2.5 g/cc ）1 kgを懸濁させ、これに0.18mol/lの硫酸マンガン水溶液を0.2 l/hrの速度で滴下して所定
5 時間室温で反応させ、水洗処理を行って、表面に炭酸マンガンがコーティングされた酸化コバルトを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化コバルトについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及びEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化コバルトの表面上に炭酸マンガンが均一にコーティング
10 されていることを確認したが、そのCoとMnのモル比は95：5であった。

続いて、上記“炭酸マンガンがコーティングされた酸化コバルト”に、Li/(Mn+Co) 比が1.00となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを850℃にて10時間大気中で焼成し、5%Mnドープのコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を得た（これを実施例2材料と称す）。

15 得られた材料は、平均粒径が6 μm 、比表面積が1.4 m^2/g 、そしてタップ密度が2.2 g/cc であった。また、Caが500 ppm、Sが1500 ppmであったが、市販酸化コバルトの不純物品位と一致しており、反応による汚染はなかった。

一方、比較のため、市販の酸化コバルトと炭酸マンガンと炭酸リチウムの各粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成の5%Mnドープのコバルト酸リチウムを作製した（これを比較例2材料と称す）。

次に、それぞれの材料が85%，アセチレンブラックが8%，PVD F（ポリフッ化ビニリデン）が7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥
25 後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると

共に対極にリチウム箔を適用した 2 0 3 2 型コインセル様式とし、また電解液には、1 モルの LiPF_6 を EC (エチレンカーボネート) / DMC (ジメチルカーボネート) の比が 1 : 1 である溶媒に溶解したものをを用いた。

- 5 この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例 1 の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を第 2 表に示す。

第 2 表

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 2 材料使用のもの	比較例 2 材料使用のもの
初 期 容 量	1 4 5 m A h / g	1 4 0 m A h / g
サイクル特性	9 5 %	9 0 %
安 全 性	2 3 0 ° C	2 2 5 ° C

- 第 2 表に示される結果からも、本発明法によれば、初期容量、サイクル特性及び安全性の何れもが共に優れたリチウム・コバルト複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが明らかである。
- 10
- 〔実施例 3〕

まず、炭酸リチウムを水に溶解して水溶液とし、これに炭酸ガスを吹き込んで 0.35 mol/l の炭酸水素リチウム水溶液 6 リットルを作製した。

続いて、この炭酸リチウム水溶液に市販の酸化ニッケル (平均粒径 6

μm 、比表面積 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度 2.4g/cc) 1kg を懸濁させ、これに 0.20mol/l の硫酸コバルト水溶液を 0.2l/hr の速度で滴下して所定時間室温で反応させ、水洗処理を行って、表面に炭酸コバルトがコーティングされた酸化ニッケルを得た。

5 なお、上記処理を行った後の酸化ニッケルについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及びEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化ニッケルの表面上に炭酸コバルトが均一にコーティングされていることを確認したが、そのNiとCoのモル比は80：20であった。

10 続いて、上記“炭酸コバルトがコーティングされた酸化ニッケル”に、 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$ 比が1.00となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを 750°C にて10時間大気中で焼成し、20%Coドープのニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）を得た（これを実施例3材料と称す）。

15 得られた材料の平均粒径は $8\mu\text{m}$ 、比表面積は $2.2\text{m}^2/\text{g}$ 、タップ密度は 2.1g/cc であった。

一方、比較のため、市販の酸化ニッケルと炭酸コバルトと炭酸リチウムの各粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成の20%Coドープのニッケル酸リチウムを作製した（これを比較例3材料と称す）。

20 次に、それぞれの材料が85%、アセチレンブラックが8%、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）が7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

25 評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には、1モルの LiPF_6 をEC（エチレンカーボネート）/DMC

(ジメチルカーボネート)の比が1 : 1である溶媒に溶解したものを用了。

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を第3表に示す。

第3表

測定項目	特性の測定結果	
	実施例3材料使用のもの	比較例3材料使用のもの
初期容量	185mAh/g	180mAh/g
サイクル特性	85%	80%
安全性	230℃	225℃

第3表に示される結果からも、本発明法によると、初期容量、サイクル特性及び安全性の何れもが共に優れたリチウム・ニッケル複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

〔実施例4〕

10 “実施例1で用いたのと同じ粉体特性の酸化マンガンを”をリチウム二次電池用正極材料を作製するための主体原料とし、その1kgを、炭酸リチウムを水に溶解して得た水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製したところの0.35mol/lの炭酸水素リチウム水溶液6リットル中に懸濁させ、これに0.20mol/lの塩化アルミニウム水溶液を0.2l/hrの速度で滴下して
15 同様に反応させ、表面に水酸化アルミニウムがコーティングされた酸化

マンガンを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化マンガンのについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及びEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化マンガンの表面上に水酸化アルミニウムが均一にコーティングされていることを確認したが、そのMnとAlのモル比は90：10であった。

続いて、上記“水酸化アルミニウムがコーティングされた酸化マンガ”に対して、 $\text{Li}/(\text{Mn} + \text{Al})$ 比が0.55となるように炭酸リチウムを混合してから、これらを750℃にて10時間大気中で焼成し、10%Alドープのマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)を得た（これを実施例3材料と称す）。

得られた材料の粉体特性は、平均粒径が10 μm 、比表面積が0.8 m^2/g 、タップ密度が2.0 g/cc であった。

一方、比較のために、前記実施例と同じ酸化マンガんに市販の微粉酸化アルミニウムと炭酸リチウム粉体とを混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同じ組成の10%Alドープのマンガン酸リチウムを作製した（これを比較例3材料と称する）。

次に、それぞれの材料が85%、アセチレンブラックが8%、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）が7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には、1モルの LiPF_6 をEC（エチレンカーボネート）/DMC（ジメチルカーボネート）の比が1：1である溶媒に溶解したものを用いた。

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例 1 の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を第 4 表に示す。

第 4 表

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 4 材料使用のもの	比較例 4 材料使用のもの
初 期 容 量	1 1 0 m A h / g	1 0 8 m A h / g
サイクル特性	9 6 %	9 3 %
安 全 性	3 6 5 ° C	3 5 8 ° C

第 4 表に示される結果からも、本発明法によれば、初期容量、サイクル特性及び安全性が共に優れたリチウム・マンガン複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

〔実施例 5〕

まず、炭酸リチウムを水に溶解して水溶液とし、これに炭酸ガスを吹き込んで 0.35mol/l の炭酸水素リチウム水溶液 6 リットルを作製した。

10 続いて、この炭酸リチウム水溶液に実施例 2 と同じ粉体特性の市販の酸化コバルト 1 kg を懸濁させ、これに 0.20mol/l の塩化アルミニウム水溶液を 0.2 l / hr の速度で滴下して所定時間室温で反応させ、表面に水酸化アルミニウムがコーティングされた酸化コバルトを得た。

なお、上記処理を行った後の酸化コバルトについては、SEM（走査

電子顕微鏡）観察及びEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって、酸化コバルトの表面上に水酸化アルミニウムが均一にコーティングされていることを確認したが、そのCoとAlのモル比は95：5であった。

- 5 続いて、上記“水酸化アルミニウムがコーティングされた酸化コバルト”に、 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{Al})$ 比が1.00となるように炭酸リチウムを混合した後、これらを850℃にて10時間大気中で焼成し、5%Alドープのコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）を得た（これを実施例5材料と称す）。

- 10 得られた材料の粉体特性は、平均粒径が5 μm 、比表面積が1.5 m^2/g 、タップ密度が2.2 g/cc であった。

一方、比較のため、市販の酸化コバルトと酸化アルミニウムと炭酸リチウムの各粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例5と同じ組成の5%Alドープのコバルト酸リチウムを作製した（これを比較例5材料と称す）。

- 15 次に、それぞれの材料が85%，アセチレンブラックが8%，PVDF（ポリフッ化ビニリデン）が7%のスラリーを、NMP（N-メチルピロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

- 20 評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また電解液には、1モルの LiPF_6 をEC（エチレンカーボネート）/DMC（ジメチルカーボネート）の比が1：1である溶媒に溶解したものを用いた。

- 25 この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にその初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を第5表に示す。

第5表

測定項目	特性の測定結果	
	実施例5材料使用のもの	比較例5材料使用のもの
初期容量	143mAh/g	138mAh/g
サイクル特性	93%	90%
安全性	228℃	225℃

第5表に示される結果からも、本発明法によれば、初期容量、サイクル特性及び安全性の何れもが共に優れたリチウム・コバルト複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

〔実施例6〕

5 まず、炭酸リチウムを水に溶解して水溶液とし、これに炭酸ガスを吹き込んで0.35mol/lの炭酸水素リチウム水溶液6リットルを作製した。

10 続いて、この炭酸リチウム水溶液に実施例3で用いた市販の酸化ニッケル1kgを懸濁させ、これに、それぞれ0.20mol/lの硫酸マンガン、硫酸コバルトの水溶液を0.2ℓ/hrの速度で滴下して所定時間室温で反応させ、表面に炭酸マンガン及び炭酸コバルトがコーティングされた酸化ニッケルを得た。

15 なお、上記処理を行った後の酸化ニッケルについては、SEM（走査電子顕微鏡）観察及びEPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって酸化ニッケルの表面上に各炭酸塩が均一にコーティングされていることを確認したが、そのNiとCoとMnのモル比は60：20：20で

あった。

続いて、上記“炭酸塩がコーティングされた酸化ニッケル”に対し、
Li/(Ni+Co+Mn) 比が1.10となるように炭酸リチウムを混合した後、こ
れらを850℃にて10時間大気中で焼成し、Co, Mnドーブのニッケル
5 酸リチウム (LiNiO₂) を得た（これを実施例5材料と称す）。

このようにして得られた材料は、平均粒径が6 μm、比表面積が1.4
m²/g、タップ密度が2.0g/ccであった。

一方、比較のため、市販の酸化ニッケルと炭酸マンガンと炭酸ニッケ
ルと炭酸リチウムの各粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例と
10 同じ組成のCo, Mnドーブのニッケル酸リチウムを作製した（これを比較
例5材料と称す）。

次に、それぞれの材料が85%, アセチレンブラックが8%, P V D
F (ポリフッ化ビニリデン)が7%のスラリーを、NMP (N-メチルピ
ロリドン) を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥
15 後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると
共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また
電解液には、1モルのLiPF₆をEC (エチレンカーボネート)/DMC
(ジメチルカーボネート)の比が1:1である溶媒に溶解したものをうい
20 た。

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にそ
の初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を第
6表に示す。

第 6 表

測定項目	特 性 の 測 定 結 果	
	実施例 6 材料使用のもの	比較例 6 材料使用のもの
初 期 容 量	170mAh/g	165mAh/g
サイクル特性	85%	78%
安 全 性	260℃	255℃

第 6 表に示される結果からも、本発明法によると、初期容量，サイクル特性及び安全性の何れもが共に優れたリチウム・ニッケル複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

〔実施例 7〕

- 5 “前述した特開 2000-281351 号公報に開示されている方法に従って金属 Mn のアンモニウム水溶液に炭酸ガスを吹き込んで作製した炭酸マンガンを、リチウム二次電池用正極材料を作製するための主体原料とした。

- 10 この炭酸マンガンを 0.3mol/l の炭酸水素リチウム水溶液 6 リットル中に懸濁させ、これに 0.22mol/l の塩化ニッケル水溶液を 0.2l/hr の速度で滴下して、表面に炭酸ニッケルがコーティングされた炭酸マンガンを得た。

- 15 上記処理を行った炭酸マンガにつき、SEM（走査電子顕微鏡）観察及び EPMA（電子線プローブマイクロアナライザー）によって炭酸マンガンの表面上に炭酸ニッケルが均一にコーティングされていること

を確認したが、そのMnとNiのモル比は49 : 51であった。

続いて、上記“炭酸ニッケルがコーティングされた炭酸マンガン”に、
Li/(Mn+Ni) 比が1.00となるように炭酸リチウムを混合した後、これら
を900℃にて10時間大気中で焼成し、リチウム・マンガン・ニッケ
5 ル複合酸化物を得た（これを実施例7材料と称す）。

なお、得られた材料の平均粒径は8 μm 、比表面積は1.4 m^2/g 、そ
してタップ密度は2.1 g/cc であった。

一方、比較のため、前記実施例と同じ炭酸マンガン粉体に炭酸ニッケ
ルと炭酸リチウムの粉体を混合して同一条件で焼成し、前記実施例と同
10 じ組成のリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物を作製した（これを
比較例7材料と称す）。

次に、それぞれの材料が85%、アセチレンブラックが8%、PVD
F（ポリフッ化ビニリデン）が7%のスラリーを、NMP（N-メチルピ
ロリドン）を溶媒として作製し、これをアルミニウム箔に塗布して乾燥
20 後、プレス成形してリチウム二次電池評価用の正極サンプルとした。

評価用のリチウム二次電池は、正極に上記各正極サンプルを用いると
共に対極にリチウム箔を適用した2032型コインセル様式とし、また
電解液には、1モルのLiPF₆をEC（エチレンカーボネート）/DMC
（ジメチルカーボネート）の比が1 : 1である溶媒に溶解したものを用い
25 た。

この評価用のリチウム二次電池を用いて、実施例1の場合と同様にそ
の初期容量、サイクル特性及び安全性を調査したが、その調査結果を第
7表に示す。

第7表

測定項目	特性の測定結果	
	実施例7 材料使用のもの	比較例7 材料使用のもの
初期容量	160mAh/g	155mAh/g
サイクル特性	80%	76%
安全性	280℃	274℃

第7表に示される結果からも、本発明法によると、初期容量、サイクル特性及び安全性が共に優れたリチウム・マンガン・ニッケル複合酸化物系のリチウム二次電池用正極材料を安定製造できることが分かる。

産業上の利用可能性

- 5 この発明によると、優れた初期容量、サイクル特性、安全性を有したリチウム二次電池の作製を可能にするリチウム二次電池用正極材料を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の化合物を懸濁したアルカリ溶液、炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液に他元素の塩の水溶液を滴下し、前記“主体となる金属の化合物”の表面に他元素の化合物を沈殿析出させた後、この他元素化合物を析出付着させた主体化合物とリチウム化合物とを混合して焼成することを特徴とする、リチウム二次電池用正極材料の製造方法。
2. “主体となる金属の化合物”における金属がCo, Mn又はNiである、請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
- 10 3. “他元素”が遷移金属(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni並びにCu), アルカリ金属(Li, Na, K, Rb, Cs並びにFr), アルカリ土類金属(Be, Mg, Ca, Sr, Ba並びにRa), B及びAlのうちの1種以上である、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
4. “主体となる金属の化合物”における金属と“他元素”との比率がモル比で99:1～40:60であることを特徴とする、請求項1乃至3の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
- 15 5. “主体となる金属の化合物”における金属がMnであり、“他元素”がCo, Ni, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、請求項1又は4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
- 20 6. “主体となる金属の化合物”における金属がCoであり、“他元素”がMn, Ni, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、請求項1又は4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
7. “主体となる金属の化合物”における金属がNiであり、“他元素”がCo, Mn, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、請求項1又は4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
- 25

補正書の請求の範囲

[2003年11月13日(13.11.03)国際事務局受理 : 出願当初の請求の範囲1、2、4、5、6及び7は補正された;他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. リチウム二次電池用正極材料の主体となる金属の酸化物又は炭酸塩を懸濁したアルカリ溶液、炭酸塩溶液もしくは炭酸水素塩溶液に他元素の塩の水溶液を滴下し、前記“主体となる金属の酸化物又は炭酸塩”の表面に他元素の化合物を沈殿析出させた後、この他元素化合物を析出
5 付着させた主体化合物とリチウム化合物とを混合して焼成することを特徴とする、リチウム二次電池用正極材料の製造方法。
2. “主体となる金属の酸化物又は炭酸塩”における金属がCo, Mn又はNiである、請求項1記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
3. “他元素”が遷移金属(Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni並びにCu),
10 アルカリ金属(Li, Na, K, Rb, Cs並びにFr), アルカリ土類金属(Be, Mg, Ca, Sr, Ba並びにRa), B及びAlのうちの1種以上である、請求項1又は2に記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
4. “主体となる金属の酸化物又は炭酸塩”における金属と“他元素”との比率がモル比で99:1~40:60であることを特徴とする、請
15 求項1乃至3の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
5. “主体となる金属の酸化物又は炭酸塩”における金属がMnであり、“他元素”がCo, Ni, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、請求項1又は4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
6. “主体となる金属の酸化物又は炭酸塩”における金属がCoであり、
20 “他元素”がMn, Ni, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、請求項1又は4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。
7. “主体となる金属の酸化物又は炭酸塩”における金属がNiであり、“他元素”がCo, Mn, Al, Mg及びTiのうちの1種以上である、請求項1又は4の何れかに記載のリチウム二次電池用正極材料の製造方法。

条約第 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項では、原料として用いる“主体金属の化合物”が“主体金属の酸化物又は炭酸塩”であることを明確にした。

請求の範囲第 2 項, 第 4 項, 第 5 項, 第 6 項及び第 7 項も同様である。

引用例の JP 2001-256975 A では、原料として金属の水酸化物を用いており、原料の調整に困難が伴う。

引用例の JP 2001-328818 A では、主体金属化合物とドーブ金属化合物とを共沈させたものを焼成しており、焼成に適したものを得にくい。

引用例の JP 2001-202959 A は、ドーブ金属化合物の溶解溶液中にマンガ化合物を入れて攪拌し、これによってマンガ化合物の中に含浸されたドーブ金属化合物を中和反応させるという複雑な処理を施したものを焼成している。

本発明は、主体金属の酸化物又は炭酸塩を懸濁した溶液にドーブ金属化合物の水溶液を滴下することにより、主体金属化合物の表面にドーブ金属化合物を析出・付着させたものを焼成するので、原料が酸化物又は炭酸塩であるため焼成に適した形状・粒度の原料を用いることができる上、処理操作が簡易であるという効果が得られる。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/48, 4/58, 10/40, C01G51/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, 4/48, 4/58, 10/40, C01G51/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-256975 A (Toyota Central Research And Development Laboratories, Inc.), 21 September, 2001 (21.09.01), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0010] to [0014]; examples (Family: none)	1-7
X	JP 2001-328818 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0017] to [0043]; examples (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 11 April, 2003 (11.04.03)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2003 (22.04.03)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/02027

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-202959 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 27 July, 2001 (27.07.01), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0013] to [0022]; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 4/02, 4/48, 4/58, 10/40, C01G 51/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷. H01M 4/02, 4/48, 4/58, 10/40, C01G 51/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-256975 A (株式会社豊田中央研究所) 2001.09.21 請求項1-3、段落0010-0014、実施例など (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2001-328818 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2001.11.27 請求項1-7、段落0017-0043、実施例など (ファミリーなし)	1-7
X	JP 2001-202959 A (住友金属鉱山株式会社) 2001.07.27 請求項1-7、段落0013-0022、実施例など (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.04.03

国際調査報告の発送日

22.04.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

植 前 充 司

4 X

9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.